IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Sanae TAGAMI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED:

Herewith

FOR:

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS WASHINGTON, D.C. 20231

- □ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

\mathbf{C}	o	U	N	T	R	Y

APPLICATION NUMBER

MONTH/DAY/YEAR

Japan

11-279462

September 30, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number.

 Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
 - (B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000 Fax. (703) 413-2220 (OSMMN 10/98) S. PTO 5201





別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

1999年 9月30日

出 願 番 号 Application Number:

平成11年特許願第279462号

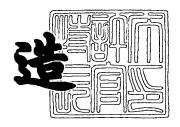
出 願 人 Applicant (s):

出光興産株式会社

2000年 9月 8日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Patent Office





特平11-279462

【書類名】 特許願

【整理番号】 IK2099

【提出日】 平成11年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

【氏名】 田上 早苗

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

【氏名】 池田 秀嗣

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

【氏名】 細川 地潮

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

【氏名】 荒金 崇士

【特許出願人】

【識別番号】 000183646

【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】

9717924

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

【特許請求の範囲】

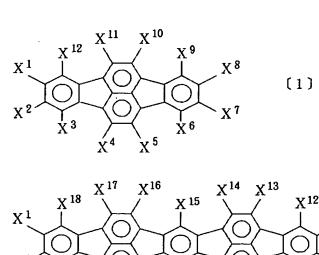
【請求項1】 少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

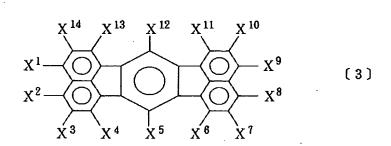
【請求項2】 前記化合物が、下記一般式〔1〕~〔18〕のいずれかで示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

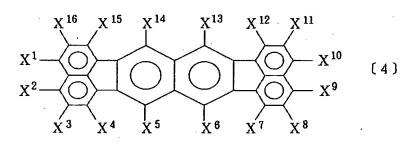
(2)

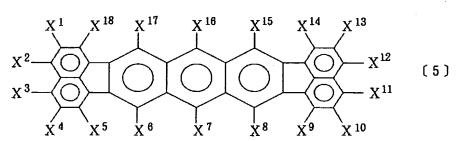
X 10

【化1】

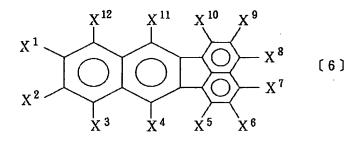


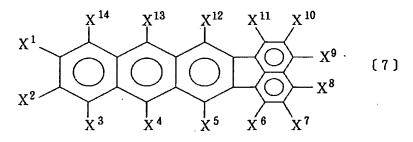






【化2】





$$X^{11} X^{10}$$

$$X^{2} \longrightarrow X^{8}$$

$$X^{3} \longrightarrow X^{6}$$

$$X^{4} X^{5}$$

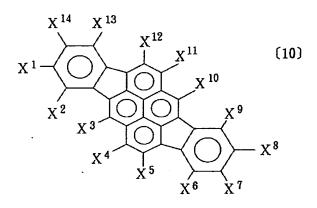
$$(8)$$

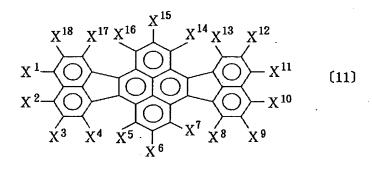
$$X^{1} \xrightarrow{X^{11}} X^{10} \xrightarrow{X^{9}} X^{8}$$

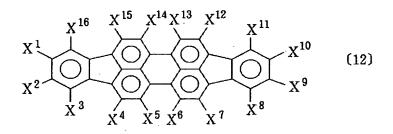
$$X^{2} \xrightarrow{X^{3}} X^{4} \xrightarrow{X^{5}} X^{5}$$

$$(9)$$

【化3】







$$X^{14}$$
 X^{13}
 $X^{12}X^{11}$
 X^{10}
 X^{9}
 X^{1}
 $X^$

【化4】

$$X^{1}$$
 X^{10}
 X^{9}
 X^{8}
 X^{7}
 X^{6}
 X^{8}
 X^{6}
 X^{7}
 X^{8}
 X^{7}
 $X^{$

なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。〕 【化5】

[一般式〔17〕~〔18〕式中、 R^1 ~ R^4 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1~20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6~30のアリール基であり、 R^1 と R^2 及び/又は R^3 と R^4 は、炭素一炭素結合又は-O-,-S- を介して結合していてもよい。 R^5 ~ R^{16} は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数 1~20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数 1~20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6~30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6~30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6~30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 7~30のアリールアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 7~30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換の炭素原子数 8~30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び R^5 ~ R^{16} は結合して環状構造を形成していてもよい。ただし、各式中の置換基 R^5 ~ R^{16} の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。〕

【請求項3】 前記有機層が、正孔輸送層及び/又は発光層であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記有機層に、一般式〔1〕~〔18〕で示される化合物が、濃度1~70重量%で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

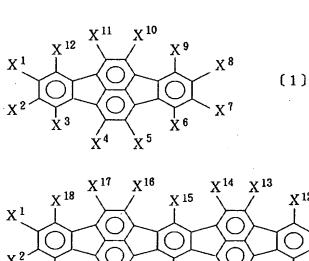
【請求項5】 前記有機層と電極との間に無機化合物層を設けたことを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

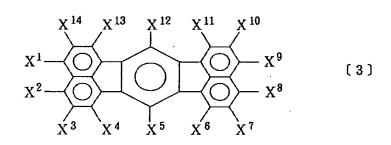
【請求項6】 赤色系の発光をすることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

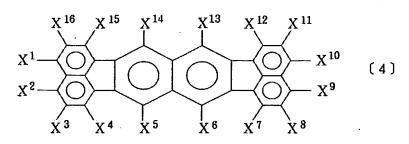
【請求項7】 下記一般式〔1〕~〔18〕のいずれかで表される新規化合物。

(2)

【化6】



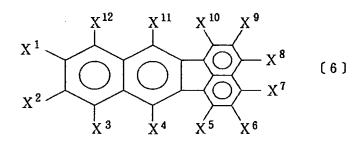


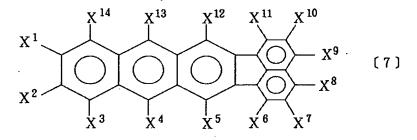


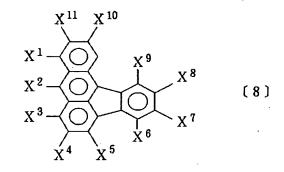
$$X^{1}$$
 X^{18}
 X^{17}
 X^{16}
 X^{15}
 X^{14}
 X^{13}
 X^{12}
 X^{3}
 X^{4}
 X^{5}
 X^{6}
 X^{7}
 X^{8}
 X^{9}
 X^{10}

8

【化7】







$$X^{12}$$

$$X^{11}$$

$$X^{10}$$

$$X^{9}$$

$$X^{8}$$

$$X^{12}$$

$$X^{12}$$

$$X^{13}$$

$$X^{14}$$

$$X^{10}$$

$$X^{$$

【化8】

$$X^{14}$$
 X^{13} X^{12} X^{10} X

【化9】

$$X^{1}$$
 X^{20}
 X^{19}
 X^{18}
 X^{17}
 X^{16}
 X^{15}
 X^{14}
 X^{13}
 X^{12}
 X^{12}
 X^{14}
 X^{15}
 X^{14}
 X^{15}
 X^{15}
 X^{14}
 X^{15}
 X^{15}
 X^{14}
 X^{15}
 X^{15}
 X^{15}
 X^{15}
 X^{15}
 X^{14}
 X^{15}
 $X^$

$$X^{1} \xrightarrow{X^{10}} X^{9} \xrightarrow{X^{8}} X^{7}$$

$$X^{2} \xrightarrow{X^{3}} X^{4} \xrightarrow{X^{5}} X^{6}$$

$$(15)$$

[一般式 [1] ~ [16] 式中、 \mathbf{X}^1 ~ \mathbf{X}^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数 $\mathbf{1}$ ~ $\mathbf{2}$ 0 のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数 $\mathbf{1}$ ~ $\mathbf{2}$ 0 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 $\mathbf{6}$ ~ $\mathbf{3}$ 0 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数 $\mathbf{6}$ ~ $\mathbf{3}$ 0 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 $\mathbf{6}$ ~ $\mathbf{3}$ 0 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 $\mathbf{6}$ ~ $\mathbf{3}$ 0 のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 $\mathbf{7}$ ~ $\mathbf{3}$ 0 のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換の炭素原子数 $\mathbf{7}$ ~ $\mathbf{3}$ 0 のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数 $\mathbf{8}$ ~ $\mathbf{3}$ 0 のアルケニル基であり、隣接する置換基及び \mathbf{X}^1 ~ \mathbf{X}^2 0 は結合して環状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。ただし、各式中の置換基 \mathbf{X}^1 ~ \mathbf{X}^i (\mathbf{i} = $\mathbf{1}$ 2 ~ $\mathbf{2}$ 0)の少

なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。〕 【化10】

[一般式 $[17] \sim [18]$ 式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素原子数 $1\sim 20$ のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数 $6\sim 30$ のアリール基であり、 R^1 と R^2 及び/又は R^3 と R^4 は、炭素-炭素結合又は-O-,-S -を介して結合していてもよい。 $R^5 \sim R^{16}$ は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数 $1\sim 20$ のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数 $1\sim 20$ のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 $6\sim 30$ のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数 $6\sim 30$ のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 $1\sim 30$ 0のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 $1\sim 30$ 0のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 $1\sim 30$ 0のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 $1\sim 30$ 0のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 $1\sim 30$ 0のアルキルアミノ基であり、隣接する置換基及び $1\sim 100$ 000円の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。]

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び新規化合物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

最近では、有機EL素子ディスプレイの実用化が開始されているものの、フルカラー表示素子は開発途中である。特に、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機EL素子用発光材料が求められている。

これらを解決しようとするものとして、例えば特開平8-311442号公報には、ナフタセン又はペンタセン誘導体を発光層に添加した赤色発光素子が開示されている。この発光素子は、赤色純度は優れているものの、発光効率が0.7m/Wと低く、平均寿命も150hr未満と不十分であった。平均寿命は、実用化するためには、最低数千hr必要である。また、特開平3-162481号公報には、ジシアノメチレン(DCM)系化合物を発光層に添加した素子も開示されているが赤色の純度が不十分であった。さらに、特開平10-340782号公報や特開平11-40360号公報などには、フルオランテン系化合物を含有する有機EL素子が開示されている。しかしながら、同公報に開示された化合物を用いた素子が赤色系に発光せず、発光効率も4cd/A以下と不十分であった

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び 新規化合物を提供することを目的とするものである。

[0004]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子)を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を発光材料として利用することによりその目的を達成し得ることを見出した。

[0005]

すなわち、本発明の有機EL素子は、少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有する。

[0006]

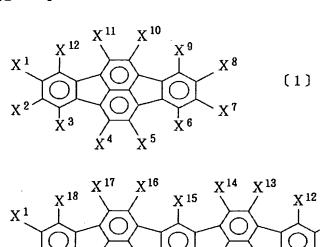
前記化合物は、下記一般式〔1〕~〔1 8〕のいずれかで示される化合物であることが好ましい。

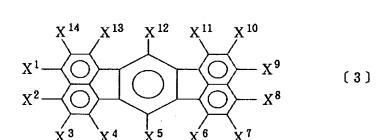
X 11

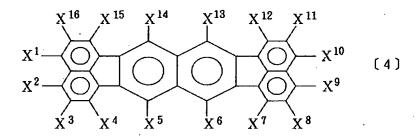
X 10

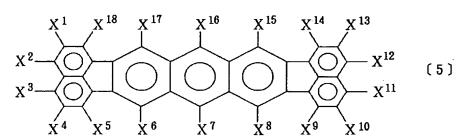
(2)

【化11】

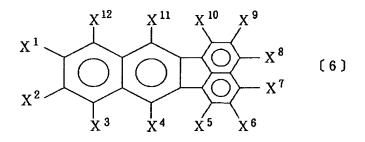


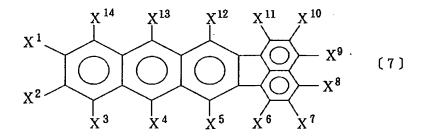


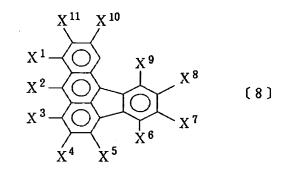




【化12】







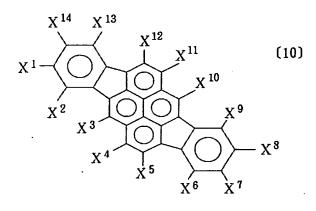
$$X^{12}$$

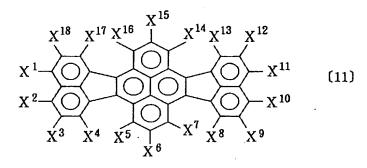
$$X^{11}$$

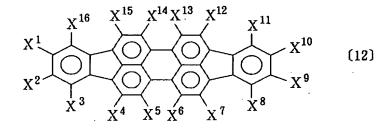
$$X^{10}$$

$$X$$

【化13】







【化14】

$$X^{1} \xrightarrow{X^{10}} X^{9} X^{8}$$

$$X^{2} \xrightarrow{X^{3}} X^{4} X^{5}$$

$$(15)$$

[0007]

ーであってもよい。ただし、各式中の置換基 $\mathbf{X}^1 \sim \mathbf{X}^{\mathbf{i}}$ ($\mathbf{i} = 1 \ 2 \sim 2 \ 0$) の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。〕

[0008]

【化15】

[0009]

アルケニル基を含有する。〕

[0010]

また、本発明の新規化合物は、上記一般式〔1〕~〔18〕のいずれかで表される化合物である。

[0011]

【発明の実施の形態】

本発明の有機EL素子は、少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機 エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に 少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有する。

この化合物は、新規化合物であり、上記一般式〔1〕~〔1 8〕のいずれかで 示される化合物である。

[0012]

一般式〔1〕~〔16〕式中、 \mathbf{X}^1 ~ \mathbf{X}^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数 1~20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数 1~20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6~30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6~30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6~30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 1~30のアルケニルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 1~30のアルケニルをリンスを関係を表しては無置換炭素原子数 10のアルケニル基であり、隣接する置換基及び120は結合して環状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。ただし、各式中の置換基 1200の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。ここで、隣接する置換基がアリール基であり、同一である場合には、隣接する結合手が 12 価の芳香環基に結合することを意味する。

[0013]

一般式 [17] ~ [18] 式中、 R^1 ~ R^4 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基 であり、 R^1 と R^2 及び/又は R^3 と R^4 は、炭素-炭素結合又は-0 - R^4 ・ R^4 と R^4 に、炭素 – 炭素結合 R^4 に、

[0014]

前記有機層が、正孔輸送層及び/又は発光層であることが好ましい。 前記有機層と電極との間に無機化合物層を設けていても良い。 本発明の有機EL素子は、赤色系の発光をするものである。

[0015]

以下に、本発明の一般式 [1] ~ [18] の化合物の代表例(A-1)~(A-18)及び(B-1)~(B-17)を例示するが、本発明はこの代表例に限定されるものではない。%Me はメチル基、Et はエチル基を示す。

[0016]

【化16】

$$(A-4)$$

$$O \longrightarrow C = C < C N \\ C N$$

[0017]

【化17】

$$(A-5)$$

$$\bigcirc N - \bigcirc C N$$

$$\bigcirc C N$$

$$(A-8) \qquad \qquad N - \bigcirc O - N - \bigcirc O$$

[0018]

【化18】

$$(A-9)$$

$$(A-10)$$

$$(A-11)$$

$$(A-11)$$

$$(A-11)$$

$$(A-11)$$

$$(A-11)$$

$$(A-11)$$

$$(A-11)$$

$$(A-11)$$

$$(A-11)$$

[0019]

【化19】

$$(A-13) \qquad \bigcirc -C = C - \bigcirc \\ \bigcirc -C = C - \bigcirc \\ \bigcirc Me$$

$$(A-15) \qquad N \longrightarrow O \longrightarrow C = C < C N C N$$

[0020]

【化20】

$$(A-16) \qquad Me \longrightarrow N \longrightarrow Me$$

$$Me \longrightarrow N \longrightarrow Me$$

$$Me \longrightarrow Me$$

$$(A-18) \qquad Me - \bigcirc -N - \bigcirc -Me$$

$$Me \qquad Me \qquad Me$$

[0021]

【化21】

$$(B-1)$$

$$\bigcirc N$$

$$\bigcirc N$$

$$(B-5)$$
 $M \in \bigcirc$ $N = \bigcirc$ $M \in \bigcirc$ $M \cap \bigcirc$ $M \cap$

[0022]

【化22】

$$(B-6)$$

$$(B-7)$$

$$(B-8)$$

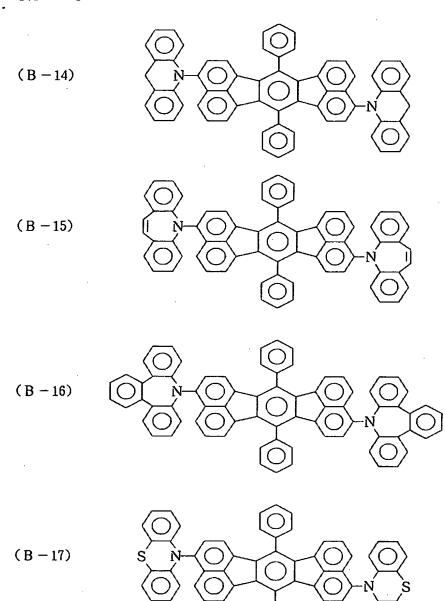
$$(B-9)$$

[0023]

【化23】

[0024]

【化24】



[0025]

【化25】

[0026]

本発明の有機EL素子に使用する化合物は、含フルオランテン骨格にアミン基 又はアルケニル基が置換されているため、蛍光収率が高く、赤色系又は黄色系の 発光をする。このため、この化合物を用いた有機EL素子は、赤色系~黄色系に 発光し、高発光効率で長寿命である。

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機層を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層

/陰極)の多層構成で積層したものがある。

[0027]

発光層には、必要に応じて、本発明の一般式〔1〕~〔18〕の化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。この化合物の好ましい使用法としては、発光層、電子注入層、正孔輸送層又は正孔注入層のいずれかの層に、濃度1~70重量%で添加する。さらに好ましくは、濃度1~20重量%であり、特にドーピング材料として用いることが好ましい。

有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、他のドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することができる。また、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や白色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

[0028]

一般式〔1〕~〔18〕の化合物と共に有機層に使用できる発光材料またはホスト材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化

合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0029]

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾール、イミダゾール、とドラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0030]

本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体の具体例は、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'ージフェニルーN, N'ー(3-x+y) ェニル(3-x+y) スト (3-x+y) スト

れらに限定されるものではない。

フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、H₂ Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂ SiPc、(HO) AlPc、(HO) GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体でがあるが、これらに限定されるものではない。

[0031]

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

[0032]

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。

金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート) 亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート) 銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート) マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート) ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h] キノリナート) ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h] キノリナート) ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート) (0-クレゾラート) ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート) (1-ナフトラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート) (1-ナフトラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート) (1-ナフトラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート) (1-ナフトラート) アルミニウム、ビス

ス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0033]

また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、 チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2,5- \forall ス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、 2, 5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェ ニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニ ル)-5-(4"-ビフェニル) 1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス (1-t) フェニルオキサジアゾリル)] ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオ キサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン] 、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、 $2, 5 - \forall \lambda (1 - \tau) + \lambda (1 - \tau) - 1, 3, 4 - \tau \lambda (1 - \tau) - \lambda (1 -$ 2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tertーブチ ービス(1ーナフチル)-1,3,4ートリアゾール、1,4ービス[2-(5 ーフェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるも のではない。

[0034]

本発明の有機EL素子においては、有機層中に、一般式〔1〕~〔18〕の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

[0035]

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事 関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト 、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 e Vより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

[0036]

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の 発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明である ことが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリ ング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透 過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透 明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性 樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレンー 酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、 ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアル コール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリ サルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロア ルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチ レンーエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーへキサフルオロプロピレン 共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポ リエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミ ド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

[0037]

本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nmから10μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がさらに好ましい。

[0038]

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリーNービニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

[0039]

以上のように、有機EL素子の有機層に本発明の化合物を用いることにより、 色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機EL素子を得る ことができる。

[0040]

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

[0041]

【実施例】

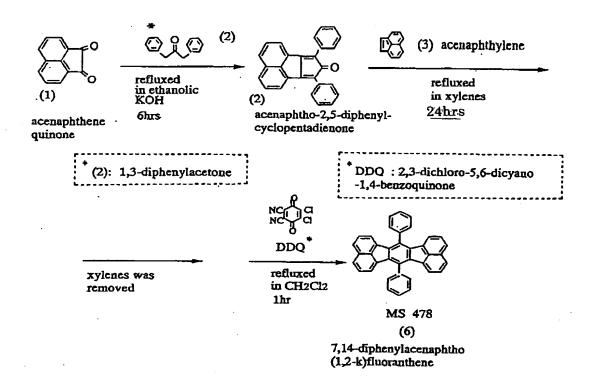
以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明する。 -合成例1 (化合物A-1)

以下に示す反応経路によって、3,10-ジフェニルアミノ-7,14-ジフェニルアセナフト-フルオランテンを合成した。

[0042]

【化26】

The synthesis of 3,10-diphenylamino-7,14-diphenylacenaphtho (1,2-k) fluoranthene



* (1) --- (7)

(1,2-k)fluoranthene

cf. Jeff D. Debad, Allen J. Bard J. Am. Chem. Soc. vol.120 2476 (1998).

[0043]

(A) 3, 10-ジブロモー7, 14-ジフェニルアセナフトー [1, 2-k]フルオランテンの合成

J. B. Allenの方法により、アセトナフテンキノン(1)を出発原料とし、7, 14-ジフェニルアセナフト [1, 2-k] フルオランテン(6)を経て、3, 10-ジブロモー7, 14-ジフェニルアセナフトー [1, 2-k] フルオランテン(7)を合成した。3, 10-ジブロモー7, 14-ジフェニルアセナフトー [1, 2-k] フルオランテン(7)の化学構造は、FD-MS(フィールドディソプーションマススペクトル)及び 1 H-NMRスペクトルにより同定した。 1 H-NMRスペクトルのケミカルシフトはAllenの測定値と一致した。(J.D.Debad, A.I.Bard J.Chem. Soc. vol. 120 2476 (1998) 参照)

[0044]

(B) 3, 10-ジフェニルアミノー7, 14-ジフェニルアセナフトーフルオランテン(化合物A-1)の合成

3, 10ージブロモー7, 14ージフェニルアセナフトー [1, 2-k] フルオランテン(7) 3.56グラム(5.6 mmol)、ジフェニルアミン 1.89グラム(11.2 mmol)、酢酸パラジウム 0.06グラム(0.3 mmol)、トリーターシャリーブチルホスフィン 0.22グラム(1.1 mmol)、ソジウムーターシャリーブトキサイド 1.51グラム(14.0 mmol)をトルエン 150ミリリットルに室温で溶かし、6時間還流加熱して反応させた。反応液をろ過し、ろ液を濃縮して赤橙色の粉末状固体4.8グラムを得た。トルエンに溶解した後、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより分別し、主成分4.1グラムを得た。FD-MS(812)及び化合物(7)の構造より、3,10ージフェニルアミノー7,14ージフェニルアセナフトーフルオランテン(化合物A-1)であることを確認した。また、反応液中の析出物もろ別したが、アセトン及び水で洗浄後、乾燥し0.6グラムの粉末状固体を得た。FD-MS(812)及び¹H-NMRスペクトルにより、ろ液からの分別物と同じ構造であると確認した。

[0045]

同様に、3, 10-ジアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト-[1, 2-k] フルオランテン類である、化合物A-16(合成例 2)、化合物B-15(合成例 3)、化合物A-8(合成例 4)、化合物B-18(合成例 5)及び化合

物B-17(合成例6)の反応経路を以下に示す。

[0046]

【化27】

The syntheses of 3,10-diamino-7,14-diphenylacenaphtho(1,2-k)fluoranthenes

[0047]

合成例2 (化合物A-16)

合成例1(B)において、ジフェニルアミンの代わりに、p, p'ージトリル

アミン 2.31グラム(11.7mmol)を用いた以外は同様にして反応させた。反応後、反応溶液をろ過し、ろ液を水で洗浄した後、濃縮し、赤色の粉末状固体を得た。この固体を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより分別し、高純度の主成分2.9グラムを得た。FD-MS(868)より、化合物A-16であると確認した。

[0048]

合成例3 (化合物B-15)

合成例1(B)において、ジフェニルアミンの代わりに、イミノスチルベン2.27グラム(11.7mmol)を用いた以外は同様にして反応させた。反応後、反応溶液中に析出した生成物をろ過により分け、アセトン及び水による洗浄を繰り返した後、乾燥し、3.4グラムの赤橙色の粉末状固体を得た。この固体のテトラヒドロフラン溶液を、シリカゲルを充填した薄層クロマトグラフィーにより分取し、高純度の主成分2.3グラムを得た。FD-MS(862)より、化合物B-15であると確認した。

[0049]

合成例4 (化合物A-8)

合成例1(B)において、ジフェニルアミンの代わりに、ピペリジン 1.0 グラム(11.7mmol)を用いた以外は同様にして反応させた。反応溶液を 3過し、3液を水で洗浄した後、濃縮し、赤色の粉末状固体を得た。この固体の トルエン溶液を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分取し、高純度の主成分2.1グラムを得た。FD-MS(644)より、化合物A-8であると確認した。

[0050]

合成例5(化合物B-18)

合成例1(B)において、ジフェニルアミンの代わりに、カルバゾール 1.96グラム(11.7mmol)を用いた以外は同様にして反応させた。反応後、反応溶液中に析出した生成物をろ過により分け、アセトン及び水による洗浄を繰り返した後、乾燥し、3.8グラムの赤橙色の粉末状固体を得た。この固体のテトラヒドロフラン溶液を、シリカゲルを充填した薄層クロマトグラフィーによ

り分取し、高純度の主成分2.0グラムを得た。FD-MS(808)より、化 合物B-18であると確認した。

[0051]

合成例6(化合物B-17)

合成例1(B)において、ジフェニルアミンの代わりに、フェノチアジン 2.33グラム(11.7mmol)を用いた以外は同様にして反応させた。反応液を、ろ過し、ろ液を濃縮、乾燥し、4.2グラムの橙色の粉末状固体を得た。この固体のトルエン溶液を、シリカゲルを充填した薄層クロマトグラフィーにより分取し、高純度の主成分2.6グラムを得た。FD-MS(872)より、化合物B-17であると確認した。

[0052]

合成例7(化合物A-4)

以下に示す反応経路によって、化合物A-4を合成した。

[0053]

【化28】

The synthesis of 3-piperidinyl-10-dicyanoethenyl-7,14-diphenylaceuaphtho (1,2-k) fluoranthene

$$\frac{B_{rz} \quad (1.05 \text{equiv.})}{\text{re} \underbrace{\frac{\text{fluxed}}{4 \text{ hrs}}} \text{in CH}_2\text{Cl}_2}$$
(6)

[0054]

化合物(8)を合成する際の反応液の薄層クロマトグラフィーにより、化合物(6)のスポットが消失するまで反応させた。反応液を0.1N-NaOH水溶液で洗浄、濃縮後、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分取して化合物(8)を得た。

合成例1(B)において、(7)の代わりに(8)を3.12グラム(5.6 mmol)、ジフェニルアミンの代わりに、ピペリジン 0.51グラム(11.5 mmol)を用いた以外は同様にして反応させ、得られた固体のトルエン溶液を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分取し、高純度の化合物(9)を2.2グラム得た。

化合物(9) 5.61グラム(10.0mmol)を、ジメチルホルムアミ

ド 30ミリリットルに溶かし、オキシ塩化リン 1.68グラム(11.0mmol)を加えて、加熱還流した。ろ液を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分別し、高純度の主成分4.0グラムを得た。FD-MS(589)より、化合物(10)であると確認した。

次に、化合物(10) 4.7グラム(8.0mmol)を、マロノニトニル 0.7グラム(10.6mmol)と反応させた。反応溶液中に析出した生成 物のテトラヒドロフラン溶液を、シリカゲルを充填した薄層クロマトグラフィー により分取して、高純度で赤橙色の結晶3.6グラムを得た。FD-MS(63 7)より、化合物A-4であることを確認した。

[0055]

合成例8(化合物A-14)

以下に示す反応経路によって、化合物A-14を合成した。 (S.H.Tucker J.C hem.Soc.1462(1958)参照)

[0056]

【化29】

The synthesis of 3,7,10,14-tetra-diphenylamino-benzo(1,2-a, 4,5-a')diacenaphthylene

dimethyl benzo(1,2-a, 4,5-a')-diacenaphthylene-7,14-dicarboxylate

benzo(1,2-a, 4,5-a')-diacenaphthylene

3,7,10,14-tetrabromo-benzo-(1,2-a, 4,5-a)diacenaphthylene

* (1) -- (14) cf. S. H. Tucker J. Chem.Soc. 1462 (1958)

[0057]

合成例9(化合物A-6)

以下に示す反応経路によって、化合物 A-6を合成した。

[0058]

【化30】

The synthesis of 3,10-diethylamino-7,14-diphenylacenaphtho(1,2-k)fluoranthene

[0059]

合成例10(化合物B-5)

以下に示す反応経路によって、化合物 B-5を合成した。 (Beil.5(3)2278 参照)

[0060]

【化31】

The synthesis of 3,8-bis-dimethylphenylamino-fluoranthene

3,8-bis-dimethylphenylamino-fluoranthene

(16): cf. Beil. 5(3) 2278

[0061]

合成例11(化合物A-12)

以下に示す反応経路によって、化合物A-12を合成した。

[0062]

【化32】

The synthesis of A-12

[0063]

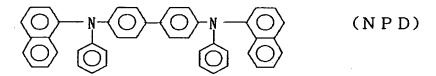
実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として下記化合物(H232)を膜厚60nmで蒸着した。

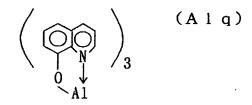
【化33】

(H232)

次に、正孔輸送材として下記化合物 (NPD) を膜厚20nmで蒸着した。 【化34】



次に、発光層として8-ヒドロキシキノリンのA1錯体(A1q) 【化35】



及び3,10ージフェニルアミノー7,14ージフェニルアセナフトーフルオランテン(化合物A-1)を、化合物A-1の濃度が2.1mo1%となるように膜厚50nmで蒸着した。さらに電子注入層としてA1qのみを膜厚10nmで蒸着し、その上に無機化合物層としてLiFを膜厚0.2nmで蒸着後、アルミニウムを膜厚170nm蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10-6Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。

この素子の発光特性は、直流電圧 5.5 Vの印加電圧で発光輝度 103 (cd/ m^2)、発光効率は 6.2 (cd/A) と高効率であった。色度座標が (0.56,0.44) と橙色発光であった。また、初期発光輝度 500 (cd/ m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は 2600 時間と長寿命であった。

本実施例は、化合物 A-1をドーピング材料として用いると、高性能の有機 E

L素子を実現できることを示している。発光スペクトルを測定したところドーピング材料の蛍光スペクトルと一致し、ドーピング材料が発光中心として働いていたことが判明した。

[0064]

比較例1

実施例1において、化合物A-1の代わりにルブレンを濃度が4.0mo1% となるように蒸着した以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧 5.5 Vの印加電圧で発光輝度 105 (cd/ m^2)、発光効率は 7.6 (cd/A) であったが、色度座標 (0.50,0.50) の黄色発光であった。初期発光輝度 500 (cd/ m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は 1000 時間と実施例 1 よりも短かった。

[0065]

比較例2

実施例1において、化合物A-1の代わりに、特開平11-40360号公報 記載のフルオランテノ[8,9-k]フルオランテンを濃度が2mo1%となる ように蒸着した以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧 5.5 Vの印加電圧で発光輝度 3.5 (cd/ m^2)、発光効率は 3.0 (cd/A) であり、黄緑色発光であった。初期発光輝度 500 (cd/ m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は 300時間と短かった。

[0066]

実施例2~11

実施例1において、化合物A-1の代わりに、表1に示す化合物を蒸着した以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性を実施例1と同様にして測定し、測定時の印加電圧、発光 輝度、発光効率、発光色及び初期発光輝度500(cd/m²)で、定電流駆動し た半減寿命を表1に示す。

[0067]

【表1】

表 1

		化合物	電	圧	発光輝度	発光效	李	ZX:LG	半減寿命
			(V)		(cd/m²)	(cd/A)		発光色	(時間)
実施例	2	A – 2	5.	5	140	5.	7	赤橙色	2800
	3	A – 8	5.	8	1 2 0	3.	6	赤色	2 1 0 0
	4	A -14	5.	2	1 2 0	6.	1	赤色	2700
	5	A-16	6.	0	170	4.	7	赤橙色	3 1 0 0
	6	B - 3	6.	0	160	3.	2	赤橙色	1 9 0 0
	7	B -15	5.	5	1 3 0	2.	8	赤橙色	1800
	8	B -17	5.	8	1 1 0	2.	0	赤色	1700
	9	B -18	6.	1	1 2 0	2.	8	赤橙色	2000
	10	A – 4	7.	2	1 1 0	3.	7	赤色	1000
	11	B - 5	6.	0	1 2 0	6.	7	黄緑色	1 8 0 0

[0068]

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、上記[1]~[18]で示される化合物を利用 した本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、赤色系に発光し、色純度及 び発光効率が高く、寿命も長い。

このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、壁掛テレビの平面 発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び新規化合物を提供する。

【解決手段】 少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

出願人履歴情報

識別番号

[000183646]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

氏 名

出光與産株式会社